



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q79462

KAZUMI NAITO

Appln. No.: 10/758,042

Group Art Unit: 2831

Confirmation No.: 6143

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: January 16, 2004

For: METAL FOIL CONSISTING OF ALLOY OF EARTH-ACID METAL, AND
CAPACITOR PROVIDED WITH THE SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Abraham J. Rosner
Registration No. 33,276

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2001-218223

Date: June 14, 2004

English Translation of the Cover Sheet

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: July 18, 2001

Application Number: Japanese Patent Application
2001-218223
[JP2001-218223]

Applicant: SHOWA DENKO K.K.

January 30, 2004

Commissioner,
Japan Patent Office Yasuo Imai

Certificate Issuance No. 2004-3004750

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2001年 7月18日

出願番号 Application Number: 特願2001-218223

[ST. 10/C]: [JP2001-218223]

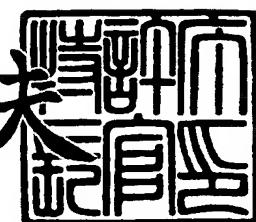
出願人 Applicant(s): 昭和电工株式会社



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2004年 1月30日

今井康夫





【書類名】 特許願
【整理番号】 11H130200
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 9/00
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式
会社 総合研究所内
【氏名】 内藤 一美
【特許出願人】
【識別番号】 000002004
【住所又は居所】 東京都港区芝大門1-13-9
【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
【識別番号】 100118740
【住所又は居所】 東京都港区芝大門1-13-9
【氏名又は名称】 柿沼 伸司
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010227
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0102656
【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】コンデンサ用電極及びその電極を用いたコンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】エッティングにより表面を粗面化した金属箔であって、金属が土酸金属を主成分とする合金であることを特徴とする金属箔。

【請求項 2】土酸金属が、ニオブである請求項 1 項に記載の金属箔。

【請求項 3】土酸金属を主成分とする合金が、周期律表の族番号で 3 族～16 族からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素との合金である請求項 1 項または 2 に記載の金属箔。

【請求項 4】金属箔が、一部窒化しているものである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の金属箔。

【請求項 5】金属箔が、内部細孔表面を含む表面の少なくとも一部が窒化している請求項 4 に記載の金属箔。

【請求項 6】金属箔が、箔厚方向で、箔厚の少なくとも 5 % 以上の深さまで細孔を持つ請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の金属箔。

【請求項 7】金属箔が、エッティング前に比べ、少なくとも 50 倍以上の表面積を持つ請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の金属箔。

【請求項 8】細孔が、 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ の平均細孔径を持つ請求項 6 に記載の金属箔。

【請求項 9】タンタル、ニオブ、酸素、窒素および合金形成金属元素以外の不純物元素濃度が、300 質量 ppm 以下である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の金属箔。

【請求項 10】金属箔を一方の電極とし、該金属箔表面に 10 V で電解酸化により形成した誘電体と、該誘電体上に設けられた他方の電極とから構成されたコンデンサに、金属箔の細孔面積を含まない面積当たり、少なくとも $200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上の静電容量を与える請求項 1～9 に記載の金属箔。

【請求項 11】一対の電極と該一対の電極間に介在する誘電体とから構成されるコンデンサにおいて、少なくとも一方の電極が請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の金属箔を使用したコンデンサ。

【請求項 12】 誘電体が酸化タンタルまたは酸化ニオブを主成分とする誘電体である請求項 11 項に記載のコンデンサ。

【請求項 13】 誘電体が五酸化二タンタルまたは五酸化二ニオブを主成分とする誘電体である請求項 11 項に記載のコンデンサ。

【請求項 14】 誘電体が電解酸化により形成されたものである請求項 12 または 13 に記載のコンデンサ。

【請求項 15】 一対の電極と該一対の電極間に介在する誘電体とから構成されるコンデンサにおいて、一方の電極が請求項 1～10 に記載のエッチング箔で他方の電極が、電解液、有機半導体、および無機半導体から選ばれた少なくとも一種の材料であるコンデンサ。

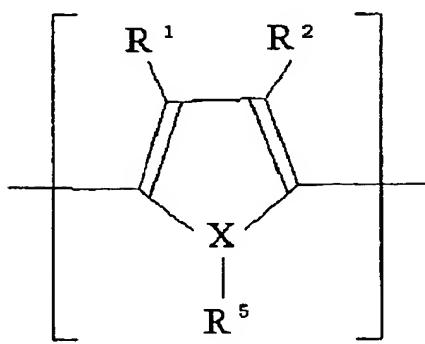
【請求項 16】 誘電体が酸化タンタルまたは酸化ニオブを主成分とする誘電体である請求項 15 に記載のコンデンサ。

【請求項 17】 誘電体が五酸化二タンタルまたは五酸化二ニオブを主成分とする誘電体である請求項 15 に記載のコンデンサ。

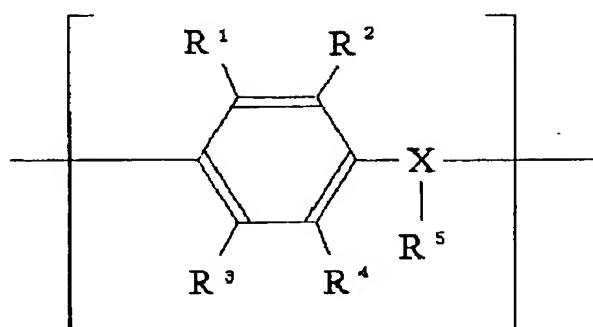
【請求項 18】 誘電体が電解酸化により形成されたものである請求項 16 または 17 に記載のコンデンサ。

【請求項 19】 一方の電極が、有機半導体からなり、該有機半導体がベンゾピロリン 4 量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式 (1) または (2)

【化 1】



(1)



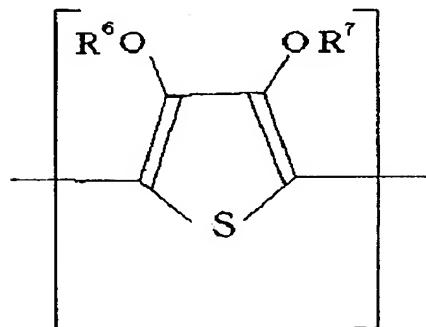
(2)

(式中、R¹～R⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエスチル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、CF₃基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。R¹とR²及びR³とR⁴の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。Xは酸素、硫黄または窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素または炭素数1～10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。)で表される繰り返し単位を含む重合体にドーパントをドープした電導性高分子を主成分とした有機半導体からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機半導体である請求項15～18に記載のコンデンサ。

【請求項20】有機半導体が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンおよびこれらの置換誘導体から選ばれた少なくとも一種である請求項19に記載のコンデンサ。

【請求項21】導電性高分子が、下記一般式(3)

【化2】



(3)

(式中、R⁶及びR⁷は、各々独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和

炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。) で示される繰り返し単位を含む導電性高分子である請求項 19 に記載のコンデンサ。

【請求項 22】導電性高分子が、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)にドーパントをドープした導電性高分子である請求項 21 に記載のコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エッティングにより表面を粗面化した金属箔（以下、「エッティング箔」と記載することがある）および該エッティング箔を使用したコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子機器に使用されるコンデンサは、小型で大容量なものが望まれている。その一つとして、アルミニウムのエッティング箔を一方の電極として用いたコンデンサがある。このようなコンデンサは、該電極の表面から内部に向かって所定の厚さまでエッティングを施し実際の表面積を拡大させている。表面積が大きいほど大容量が達成できるため、表面積拡大を目指してエッティング条件、エッティング方法、エッティング剤等の検討がなされてきた。エッティング方法として、通常化学的エッティング方法と電気的エッティング方法を組み合わせた方法で、エッティング細孔径を小さくしたり、エッティング深さを深くして表面積を拡大する試みがなされてきた。しかしながら、該電極の各種強度を維持して表面積を拡大するには限界があった。また該電極の厚さを通常より厚くして表面積拡大と強度の維持を図る検討もなされているが、コンデンサの小型化に反するため、本質的な改良にならなかつた。

【0003】

一方、小型で大容量なコンデンサとして、タンタルの焼結体を一方の電極に用いたコンデンサがある。該コンデンサは、タンタルの粉体を成型後焼結したもの

であるが、コンデンサの容量は、焼結体内部の粉間隙間の表面積を利用したものであるため、比較的大型の焼結体になると焼結体中心付近まで他方の電極（通常、固体の化合物）を含浸することが困難になる。その結果表面積の割には、出現容量が小さいという問題があった。まだ、焼結体は外面から中心までの距離が長いため、他方の電極種が同一ならば、前述したアルミニウムのエッチング箔の電極を用いたコンデンサに比較して、焼結体を電極として用いたコンデンサは高周波性能が劣るという欠点があった。

【0004】

しかしながら、このような問題点があるにも関わらず、前記タンタル焼結体を一方の電極としたコンデンサは、タンタルの酸化物を誘電体とすることができます、タンタルの酸化物の誘電率が、アルミニウムの酸化物の誘電率より約3倍大きいことから、容量拡大のためにタンタルは魅力のある材料と考えられ、前記問題点を解決するために、多数の研究が行われてきた。

【0005】

そのような研究の1つとして、電極材料としてタンタルのエッチング箔を作製しようと試みられた。しかし、タンタルを含め土酸金属自身の箔では、所望のエッティングが不可能または困難であった。例えば、タンタルは、フッ酸に溶解するため、該フッ酸中で電解酸化してエッティング箔を作製する方法が試みられたが、実際には、タンタル箔の端部が溶解するのみで、箔表面全部がエッティングされることはない。一時、原料のタンタルに添加物を加えてエッティング性を改善する研究も行われたが、飛躍的な技術改良にはならなかった。例えば、特開昭46-7251号公報では、タンタルにバナジウム化合物を添加したり、タンタルーバナジウム合金をタンタルに混合したりした後タンタル箔を得ているが、エッティング性の改善にはならなかった。

【0006】

また、タンタルと同族にニオブがある。ニオブの酸化物はタンタルの酸化物よりも誘電率が高いため、ニオブのエッティング箔を作製すると、より高容量なコンデンサが形成できると考えられたが、現在に至るまで実用に至っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、良好な高周波性能と小型で大容量のコンデンサの生産が可能な金属箔、それを用いた電極、その電極を用いたコンデンサ、及びそれらの製造方法を提供することにある。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、土酸金属自身の箔では所望のエッチングが不可能または困難であっても、土酸金属を主成分とする合金箔では、特定の条件下ではエッチングが可能となることを見出し発明を完成した。なお、主成分とは、最も多く含まれる成分であり、50%以上含まれる成分は主成分である。

【0009】

前記エッチングが可能となる理由は定かでは無いが、合金化することにより、土酸金属自信の原子間結合が弱くなり、結果として電気化学的または化学的な耐腐食性が劣化していることからだと推定できる。

【0010】

即ち、本発明は、以下の発明からなる。

- (1) エッチングにより表面を粗面化した金属箔であって、金属が土酸金属を主成分とする合金であることを特徴とする金属箔。
- (2) 土酸金属が、ニオブである前項1項に記載の金属箔。
- (3) 土酸金属を主成分とする合金が、周期律表の族番号で3族～16族からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素との合金である前項1項または2に記載の金属箔。
- (4) 金属箔が、一部窒化しているものである前項1～3のいずれか1項に記載の金属箔。
- (5) 金属箔が、内部細孔表面を含む表面の少なくとも一部が窒化している前項4に記載の金属箔。
- (6) 金属箔が、箔厚方向で、箔厚の少なくとも5%以上の深さまで細孔を持つ前項1～5のいずれか1項に記載の金属箔。

(7) 金属箔が、エッティング前に比べ、少なくとも 50 倍以上の表面積を持つ前項 1～6 のいずれか 1 項に記載の金属箔。

(8) 細孔が、0.05～3 μm の平均細孔径を持つ前項 6 に記載の金属箔。

(9) タンタル、ニオブ、酸素、窒素および合金形成金属元素以外の不純物元素濃度が、300 質量 ppm 以下である前項 1～8 のいずれか 1 項に記載の金属箔。

(10) 金属箔を一方の電極とし、該金属箔表面に 10 V で電解酸化により形成した誘電体と、該誘電体上に設けられた他方の電極とから構成されたコンデンサに、金属箔の細孔面積を含まない面積当たり、少なくとも 200 μF/cm² 以上の静電容量を与える前項 1～9 に記載の金属箔。

(11) 一対の電極と該一対の電極間に介在する誘電体とから構成されるコンデンサにおいて、少なくとも一方の電極が前項 1～10 のいずれか 1 項に記載の金属箔を使用したコンデンサ。

(12) 誘電体が酸化タンタルまたは酸化ニオブを主成分とする誘電体である前項 11 項に記載のコンデンサ。

(13) 誘電体が五酸化二タンタルまたは五酸化二ニオブを主成分とする誘電体である前項 11 項に記載のコンデンサ。

(14) 誘電体が電解酸化により形成されたものである前項 12 または 13 に記載のコンデンサ。

(15) 一対の電極と該一対の電極間に介在する誘電体とから構成されるコンデンサにおいて、一方の電極が前項 1～10 に記載のエッティング箔で他方の電極が、電解液、有機半導体、および無機半導体から選ばれた少なくとも一種の材料であるコンデンサ。

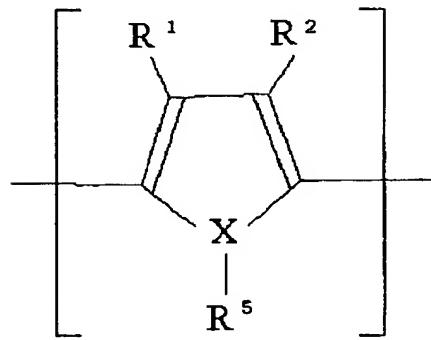
(16) 誘電体が酸化タンタルまたは酸化ニオブを主成分とする誘電体である前項 15 に記載のコンデンサ。

(17) 誘電体が五酸化二タンタルまたは五酸化二ニオブを主成分とする誘電体である前項 15 に記載のコンデンサ。

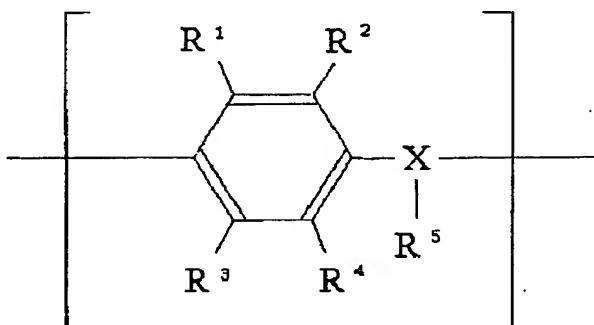
(18) 誘電体が電解酸化により形成されたものである前項 16 または 17 に記載のコンデンサ。

(19) 一方の電極が、有機半導体からなり、該有機半導体がベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式(1)または(2)

【化3】



(1)



(2)

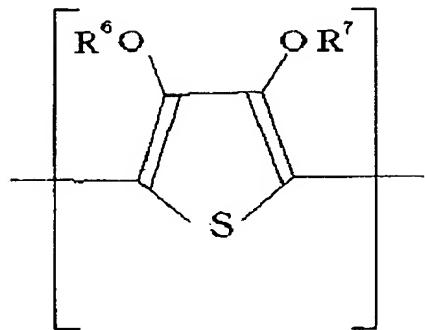
(式中、R¹～R⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、CF₃基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。R¹とR²及びR³とR⁴の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。Xは酸素、硫黄または窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素または炭素数1～10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。)で表される繰り返し単位を含む重合体にドーパントをドープした電導性高分子を主成分とした有機半導体からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機半導体である前項15～18に記載のコンデンサ。

(20) 有機半導体が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンおよびこれらの置換誘導体から選ばれた少なくとも一種である前項19に記載のコンデン

サ。

(21) 導電性高分子が、下記一般式（3）

【化4】



(3)

(式中、R⁶及びR⁷は、各々独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。) で示される繰り返し単位を含む導電性高分子である前項19に記載のコンデンサ。

(22) 導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)にドーパントをドープした導電性高分子である前項21に記載のコンデンサ。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明のエッチング箔は、土酸金属を主成分とする合金箔をエッチングしたものであり、コンデンサの電極として好ましく用いることができる。

【0012】

土酸金属としては、バナジウム、タンタル、ニオブがある。本発明では、タンタル、ニオブが好ましく、ニオブが特に好ましく用いられる。土酸金属は、アーケ融解や電子ビーム融解等の方法により他の元素と容易に合金を作製することができる。

【0013】

本発明では、土酸金属と IUPAC 無機化学命名法による周期律表の族番号で 3 族～16 族から選ばれた少なくとも 1 種の元素との合金が、とりわけ後記するエッティング箔を作製することが容易なため好ましく用いられる。これらの元素の中でも、3～7 族および 13～16 族の元素を含む合金が好ましく、さらに、3、4、6、7、13 族の元素を含む合金が特に好ましい。

【0014】

合金中のこれら元素の含有量は、元素の種類や、後記する、目的のエッティング深さ（箔厚方向で、細孔の存在する深さ）やエッティング倍率（エッティング前と比べた、エッティング後の表面積の割合）によって変化するため、あらかじめ行う予備実験によって決定されるが、通常 400～100000 質量 ppm である。該合金から合金箔を作製するには、従来公知の冷間圧延法、熱間圧延法等またはこれらを組み合わせた方法を使用して作製することができる。該合金箔の厚みは、通常 1 μm～1000 μm であり、合金箔より作製したエッティング箔の厚みもほぼ同様な厚みになる。

【0015】

本発明では、前記合金箔の一部を窒化させておくと後記するエッティング前の好ましくない表面酸化が緩和するために効果的である。窒化量は、通常 10 質量 ppm～10 万質量 ppm である。

【0016】

合金箔の窒化は、液体窒化、イオン窒化、ガス窒化などのうちいずれかあるいはそれらを組み合わせた方法で実施することができる。窒素ガス雰囲気によるガス窒化処理は、装置が簡便で操作が容易なため好ましい。たとえば窒素ガス雰囲気によるガス窒化方法は、前記合金箔を窒素雰囲気中に放置することによって達成される。窒化する雰囲気温度は、2000 ℃以下、放置時間は、数時間以内で目的とする窒化量の合金箔が得られる。高温で処理することにより処理時間を短くすることができる。前記合金箔の窒化量は、被窒化物の窒化温度と窒化時間を予備実験等で確認した条件で管理することができる。

【0017】

本発明のエッティング箔は、前記合金箔を化学的エッティング法または／および電

気化学的エッティング法を用いて作製することができる。該エッティングを施す前に、前記合金箔を脱脂処理、超音波処理等の表面処理を行っていても良い。化学的エッティング法とは、硝酸、塩酸、硫酸、フッ酸等の酸またはアルカリと過酸化水素から選ばれた少なくとも1種の化合物を使用してエッティングする方法である。電気化学的エッティング法とは、電解液中で前記エッティング箔に直流または／および交流を印加しエッティングする方法である。これら2種類のエッティング法を適宜使用することにより目的とする土酸金属を主成分とする合金箔のエッティング箔を作製することができる。

【0018】

本発明のエッティング箔の表面またはエッティング箔の表面と内部細孔表面の少なくとも1部を窒化しておくことにより、該エッティング箔から後記するようにコンデンサを作製したときに性能の良好なコンデンサとことができ効果的である。窒化量は、通常10質量ppm～10000質量ppmであり、窒化方法は、前述した窒化方法が使用できる。

【0019】

本発明のエッティング箔において、箔厚方向でのエッティング細孔深さは、エッティング条件を吟味することにより、通常、箔厚の1%から40%まで変化させることができ可能である。エッティング細孔深さが箔厚の少なくとも5%以上であると、見かけ表面積当たりの容量（エッティング箔を0.1%磷酸水溶液中で80°C 10Vで化成したときの120Hz測定での単位面積当たりの容量。以下同じ）が大きくなり好ましい。この場合、エッティング倍率は、少なくとも50倍以上となる。前記したエッティング細孔深さが、箔厚の40%前後までになると、エッティング倍率も対数的に増加し 10^6 倍前後にすることができる。

【0020】

本発明のエッティング箔の平均細孔径（D50）は、通常 $10\mu\text{m}$ 以下であり、前記した交流エッティング法を使用すると $0.05\sim3\mu\text{m}$ になる。細孔の分布は、通常、縦軸に頻度を、横軸に細孔径を対数目盛りで表した片対数グラフ上で正規分布を示す。直流エッティング法と交流エッティング法を組み合わせて用いると、正規分布ではない分布、例えば、細孔分布を2山状の分布にすることも可能であ

る。また、エッチング条件を吟味することにより、細孔の分布のD10を、0.002~0.8 μm、D90を、0.08~20 μmに入れることも可能である。

【0021】

本発明のエッチング箔に含有する、土讃金属、酸素、窒素および合金形成金属元素以外の不純物元素濃度は、300質量ppm以下、好ましくは100質量ppm以下である。該不純物元素濃度が300質量ppmを越えると、前記エッチング箔からコンデンサを作製した場合の該コンデンサの性能が不良になる場合があるので好ましくない。

【0022】

本発明のエッチング箔は、室温で空気中の酸素と反応し、エッチング倍率によっても変化するが、通常、10~50000質量ppmの含有酸素量を持つ。

【0023】

本発明のエッチング箔を前述したような方法で化成し表面に誘電体酸化被膜を形成することができる。エッチング箔の主成分がタンタルの場合、該誘電体は、酸化タンタルを主成分とする誘電体になる。この場合、酸化タンタルは、五酸化タンタルが、主成分になっている。また、エッチング箔の主成分がニオブの場合、該誘電体は、酸化ニオブを主成分とする誘電体になる。この場合、酸化ニオブは、通常、五酸化ニオブが主成分になっているが、化成条件によって、二酸化ニオブを主成分にすることも出来る。

【0024】

前記したように、本発明のエッチング箔を10Vで化成した時の見かけ表面積当たりの静電容量は、任意に変更可能であるが、通常、少なくとも200μF/cm²以上、好ましくは400μF/cm²以上のものを使用すると、該エッチング箔から作製したコンデンサの容量が大きくなり望ましい。

【0025】

前述したエッチング箔を少なくとも一方の電極とし他方の電極の間に介在した誘電体とからコンデンサを製造することができる。コンデンサの誘電体として例えば、前述した五酸化二タンタル、五酸化二ニオブ、または五酸化二ニオブと二

酸化ニオブの混合物を主成分とする誘電体が挙げられる。一例を挙げると、五酸化二ニオブからなる誘電体は、一方の電極であるニオブエッチング箔を電解液中で化成することによって得られる。ニオブエッチング箔を電解液中で化成するには通常プロトン酸水溶液、例えば、0.1%リン酸水溶液または硫酸水溶液や、有機酸水溶液、アジピン酸水溶液またはシュウ酸水溶液を用いて行われる。ニオブ電極を電解液中で化成して五酸化二ニオブからなる誘電体を得る場合、本発明のコンデンサは、電解コンデンサとなる。

【0026】

一方、本発明のコンデンサの他方の電極は、格別限定されるものではなく、例えば、アルミニウム電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体および無機半導体から選ばれた少なくとも1種の化合物があげられる。電解液の具体例としては、イソブチルトリプロピルアンモニウムボロテトラフルオライド電解質を5重量%溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコールの混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオライドを7重量%溶解したプロピレンカーボネートとエチレングリコールの混合溶液等があげられる。これ以外の電解液の具体例として、アルミニウム電解コンデンサ業界で従来公知の電解液を使用しても良い。他方の電極として電解液を使用した場合、実質的な引き出し電極として、本発明のエッチング箔またはアルミニウム電解コンデンサに使用されるアルミニウムのエッチング箔やチタンエッチング箔、チタンコートエッチングアルミニウム箔等を使用することができる。

実質的な引き出し電極は、表面に任意の電圧で化成した誘電体酸化被膜を有していても良い。この場合の化成液として例えば、前述した化成液や、前述した化成液を形成する化合物のアンモニウム塩を主成分とする化成液を使用することができる。

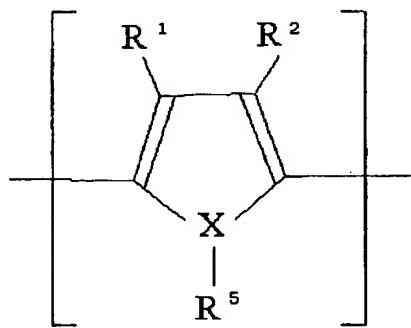
【0027】

先述した他方の電極で有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式（1）または（2）で表される繰り返し単位を含む高分子にドープした電導

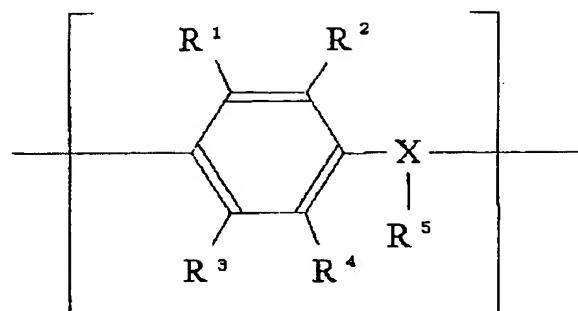
性高分子を主成分とした有機半導体があげられる。

【0028】

【化5】



(1)



(2)

【0029】

式中、R¹～R⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、CF₃基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれた一価基を表わす。R¹とR²及びR³とR⁴の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。Xは酸素、硫黄または窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素または炭素数1～10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。

【0030】

さらに、本発明においては前記一般式(1)または一般式(2)のR¹～R⁴は、好ましくは、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖上もしくは分岐

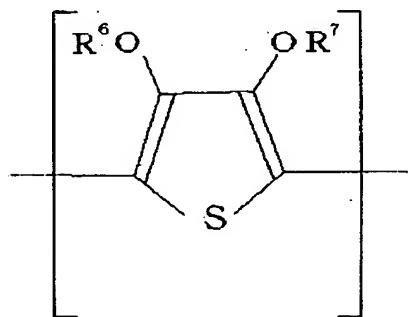
状の飽和もしくは不飽和のアルキル基またはアルコキシ基を表し、R¹とR²及びR³とR⁴は互いに結合して環状になっていてもよい。式（1）または（2）で表される繰り返し単位を含む高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、およびこれらの高分子の誘導体などがあげられる。

【0031】

さらに、本発明においては、前記一般式（1）で表される繰り返し単位を含む導電性高分子は、好ましくは下記一般式（3）で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子が挙げられる。

【0032】

【化6】



(3)

【0033】

式中、R⁶及びR⁷は、各々独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。

【0034】

このような化学構造を含む導電性高分子は、荷電されており、ドーパントがドープされる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。

無機半導体の具体例としては、二酸化鉛または二酸化マンガンを主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などがあげられる。このような半導体は、単独でも、または、2種以上組み合わせて使用しても良い。

【0035】

上記有機半導体および無機半導体として、電導度 $10^{-2} \text{ S/cm} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり、高周波での容量をさらに一層大きくすることができる。

【0036】

本発明のエッティング箔をコンデンサの少なくとも一方の電極として使用する場合、エッティング箔を矩形状に切断してその形状で使用しても良いし、巻回状で使用しても良い。

【0037】

矩形状で使用する場合、最終的なコンデンサ素子の構成は、該エッティング箔に誘電体層および他方の電極を積層し、さらに後記する導電体層を形成した矩形状の一個のコンデンサ素子構成とすることもできるし、該一個のコンデンサ素子を複数個積層して一体化したコンデンサ素子構成とすることもできる。

巻回状で使用する場合、最終的なコンデンサ素子の構成は、矩形状のエッティング箔と、前述した実質的な引き出し電極と、別途用意した紙やプラスチック製のセパレータと共に巻回して巻回体を作製した後、他方の電極として電解液や有機半導体を導入したコンデンサ素子構成とすることもできる。

【0038】

さらに他方の電極が固体の場合には、その上に外部引き出しリード（例えば、リードフレーム）との電気的接触をよくするために、導電体層を設けてもよい。導電体層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムの形成等により形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミニウムペースト、カーボンペースト、ニッケルペースト等が好ましいが、これらは1種を用いても2種以上を用いてもよい。

2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペーストを適用した後、空気中に放置するか、または加熱して固化せしめる。メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミニウムメッキ等があげられる。また蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀等があげられる。

【0039】

具体的には、例えば他方の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層しエポキシ樹脂のような材料で封止してコンデンサが構成される。前述した様にコンデンサ素子の構成が巻回体の場合、本発明のエッチング箔と他方の電極には、あらかじめ引き出しリード線を、可締め等で接続しておくことができる。引き出しリード線の材質としてタンタル、ニオブ、アルミニウムを挙げができる。該リード線の一部は、外部の基板との接続をよくするために、半田や錫などのメッキを施しておいても良い。

【0040】

以上のような構成の本発明のコンデンサ素子は、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装などの外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。また、コンデンサ素子の構成が巻回体の場合、缶に収納してコンデンサを作製することも可能であるが、この場合、絶縁性ゴム等で、前述した引き出しリード線と缶との絶縁がはかられるように設計される。

【0041】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例をあげて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

合金箔とエッチング箔の窒素含有量は、LEKO社製の窒素・酸素分析計を用いて求めた。エッチング箔の細孔分布測定は、島津製作所製Autopore 9200を用いて行った。また合金箔の組成は、Si及びPがICP-AES、C及びSが高周波燃焼/IR、これ以外の元素はICP-MSから求めた。またエッチング箔で作製したコンデンサの容量は、前述したようにエッチング箔を0

1 % 磷酸水溶液中で 80°C 10V で化成したときの 120 Hz 測定での単位面積当たりの容量として記載した。

本実施例では、主として、誘電率がより大きくできるニオブについて詳細に説明する。他の土讃金属でも同様の傾向を示す。

【0042】

合金箔の作製：

ニオブに表1に示した合金成分を加えた後、アーク溶解法でニオブ合金を作製した。該合金から 100 mm 角で厚さ 5 mm の小片を切り出し、熱間圧延法と冷間圧延法を駆使して合金箔を作製した。作製した合金箔の組成と厚みを表1に示した。表1には、合金箔を 800°C で窒素雰囲気に放置することにより、一部を窒化した合金箔のデータをも示した。

【0043】

【表1】

実施例	組成	単位質量 p p m ^w	厚み μm
1	Mg 750		300
2	Y 1200		360
4	Zr 1800		320
5	Hf 6300		290
6	V 1500		280
7	Mo 1000		310
8	W 2600		400
9	Mn 580		320
10	Re 1400		380
11	Nd 550		390
12	Fe 600		120
13	Ru 750		210
14	Co 550		130
15	Ir 800		180
16	Ni 670		110
17	Pt 590		360
18	Ag 770		160
19	Zn 600		90
20	B 1500		390
21	Al 800		100
22	In 580		220
23	Si 650		310
24	Sn 870		250
25	Pb 690		190
26	Sb 880		200
27	Bi 1500		330
28	S 620		190
29	Se 770		250
30	Ta 1200		100
31	Y 520 Ti 510		310
32	Zr 630 Fe 440		170
33	Hf 740 Ni 480		170
34	W 600 Zn 510		200
35	Re 760 Al 880		210
36	B 670 Co 440		310
37	Zr 600 B 400		220
38	Ra 510 B 420 Hf 450		250
39	Zr 570 Mn 460 Ta 10000		180
40	W 480 Mo 440 Ta 24000		210
41	B 530 N 2300		230
42	Zr 610 N 3800		100
43	Zr 520 Zn 460 N 550		160

【0044】

エッチング箔の作製：

実施例1～40の合金箔から30×10mmの小片を切り出し、フッ酸で表面を処理した後、別途用意した5質量%のテトラメチルヒドロキシ水溶液中で対極をカーボン電極として、電流密度を5mA/cm²にし80度で交流エッチングを行った。

【0045】

実施例41～43の合金箔の場合、フッ酸の代わりに、10%水酸化カルシウムで表面処理を行った以外は実施例1～40の場合と同様にして交流エッチングを行った。

さらに実施例40～43のエッチング箔は、350℃の窒素雰囲気中に放置することによりエッチング箔の表面と内部細孔表面の少なくとも一部が窒化されたエッチング箔とした。

【0046】

以上作製されたエッチング箔のニオブ、酸素、窒素および合金形成金属元素以外の不純物元素濃度は、100質量ppm以下であった。該エッチング箔の諸物理値を表2に示した。

【0047】

【表2】

実施例	細孔D 50 μm	細孔深さ μm	容量 μF/cm ²
1	0.5	20	600
2	0.7	25	430
3	0.6	30	840
4	0.7	20	550
5	0.4	30	980
6	0.3	20	880
7	0.8	25	400
8	0.4	20	550
9	0.6	30	450
10	1.0	30	310
11	0.8	25	330
12	0.5	30	450
13	0.6	15	350
14	0.4	20	660
15	0.3	20	720
16	0.8	30	450
17	2.2	35	290
18	0.5	20	510
19	0.4	25	770
20	0.7	20	450
21	0.2	15	1060
22	0.6	20	480
23	1.0	50	400
24	0.7	20	390
25	0.6	30	570
26	0.7	25	670
27	0.4	30	770
28	0.6	25	550
29	0.6	30	680
30	0.2	30	900
31	0.6	80	470
32	0.8	25	390
33	0.6	25	640
34	0.7	25	570
35	0.8	30	440
36	0.7	40	650
37	0.8	25	550
38	0.7	30	600
39	0.8	25	450
40	0.6	30	670
41	0.3	20	1000
42	0.2	15	790
43	0.3	15	880

【0048】

実施例10で細孔深さを変化させた場合の容量値を表3に示した。表3で見ら

れるように細孔深さが 5 %未満の場合、容量が、 $200 \mu F/cm^2$ 以下になる場合がある。

【0049】

【表3】

細孔深さ μm	細孔深さ %	容量 $\mu F/cm^2$
30	8	310
20	5	210
15	4	170

【0050】

コンデンサの作製：

実施例 30 及び 42 で作製したエッティング箔から各々 $8 \times 3 mm$ の小片を複数枚切り出し、該小片の $4 \times 3 mm$ の部分を残してその上の $1 \times 3 mm$ の部分にアクリル樹脂でマスキングを施した（マスキングは、該 $1 \times 3 mm$ のエッティング箔の表裏と側面に鉢巻き上に施されている）。残り $3 \times 3 mm$ の部分を陽極端子として、マスキング下 $4 \times 3 mm$ の部分を別途用意した。1 % 磷酸水溶液中に浸し、陰極を Ta 板として $80^\circ C$ で 1000 分間化成した。表面に形成された誘電体酸化被膜は、五酸化ニオブからなる酸化ニオブを主成分とすることを確認した。該誘電体酸化皮膜上に、表 4 に示した半導体層を積層し次いでカーボンペーストと銀ペーストを順次積層してコンデンサ素子を作製した。このコンデンサ素子の陽極端子部の $2 \times 3 mm$ の部分を切断除去した後、残り $1 \times 3 mm$ のマスキング上の部分を陽極とした。さらにこのようなコンデンサ素子を 4 枚方向を揃えて積層し（銀ペーストでコンデンサ素子の銀ペースト上を接続。陽極部は、積層はされているが、電気的に接続されていない。）別途用意したリードフレームの両凸部の各々に、陽極部は溶接で、銀ペースト部は銀ペーストで電気的、機械的に接続した。ついでリードフレームの一部を残してエポキシ樹脂で封口することにより外形寸法 $7.3 \times 4.3 \times 2.8 mm$ のコンデンサを作製した。作製されたコンデンサの性能を表 5 に示した。表 5 に従来のアルミニウムのエッティング箔（厚さ $100 \mu m$ 、容量 $100 \mu F/cm^2$ ）を使用して、実施例 44 と同様に

して作製されたコンデンサの性能を比較例として示した。

【0051】

【表4】

実施例	エッチング箔	他方の電極	電極形成方法
実施例 4 4	実施例 3 0 で作製したエッチング箔	ポリピロールの芳香族スルフォン酸ドープ	ピロールガス中での酸化反応の繰り返し
実施例 4 5	実施例 3 0 で作製したエッチング箔	二酸化マンガン	硝酸マンガンの熱分解の繰り返し
実施例 4 6	実施例 4 2 で作製したエッチング箔	ポリチオフェン誘導体の芳香族スルфон酸ドープ	チオフェン誘導体液中での酸化反応の繰り返し
実施例 4 7	実施例 4 2 で作製したエッチング箔	二酸化鉛と硫酸鉛の混合物 (二酸化鉛が 98 質量%)	酢酸鉛水溶液中での酸化反応の繰り返し

【0052】

【表5】

n = 10 の平均

実施例	容量 120Hz (μ F)	E S R 100KHz (Ω)	L C 4V (μ A)
比較例			
実施例 4 4	180	0. 03	3. 3
実施例 4 5	185	0. 1	2. 4
実施例 4 6	162	0. 03	3. 5
実施例 4 7	160	0. 03	2. 0
比較例 1	24	0. 08	0. 4

【0053】

表5の実施例と比較例を吟味すると、実施例の方が容量で約7倍大きいことがわかる。LC値は、実施例、比較例とも0.005CV前後であるので差が無いことがわかる。

【0054】

【発明の効果】

良好な高周波性能と小型で大容量のコンデンサの生産が可能な金属箔、それを用いた陽極及びその陽極を用いたコンデンサ、及びそれらの製造方法が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 小型で大容量なコンデンサおよび該コンデンサを作製するための新規エッチャング箔を提供する。

【解決手段】 土酸金属を主成分とする合金箔をエッチャングしたエッチャング箔を使用する。該エッチャング箔を電極としてコンデンサを作製する。

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2001-218223
受付番号 50101057592
書類名 特許願
担当官 第七担当上席 0096
作成日 平成13年 7月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 7月18日

次頁無

出証特 2004-3004750

特願 2001-218223

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社